Aus dem landwirtschaftl.-technologischen Institut der
Universität Breslau.

„Kondensationen von γ - Picolin mit Säureanhydriden und Aldehyden."

Inaugural - Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am 6. März 1905, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

AGAD.
LUGG.BAT.
BIBL.

Erich Düring.

Opponenten:

Herr Dr. **A. Schmidt,**
Herr cand. phil. **F. Sturm.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905

Meiner lieben Mutter

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548202_0129

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1904 und im Wintersemester 1904/05 im landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. B. Ahrens

für die Anregung zu nachstehender Arbeit und die bereitwillige Unterstützung bei ihrer Ausführung, sowie für das mir stets entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliche Wohlwollen ehrerbietigst zu danken.

Dem Assistenten des obengenannten Instituts

Herrn Dr. K. Bartsch

fühle ich mich gleichfalls veranlasst, für Förderung meines Wissens, sowie für Erteilung wertvoller Ratschläge bei meinen experimentalen Arbeiten meinen besten Dank auszusprechen.

Es ist mir angenehme Pflicht, der Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

zu gedenken, deren wohlwollende Anregung und Förderung während meiner Studienzeit mir stets in dauernder Erinnerung bleiben werden.

Es standen mir zu jeder Zeit in freundlichster Weise mit Rat zur Seite die Herren

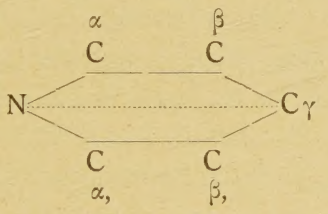
Dr. G. Baumann,

Dr. J. Wysogorski,

Dr. A. Schmidt

Ihnen meinen allerbesten Dank.

Die Symmetrieverhältnisse des Pyridinkernes sind bekanntlich komplizierter als jene des intakten Benzolkernes. Während die Symmetrie des letzteren wegen seiner gleichartigen Ringelemente eine allseitige ist, wird die des Pyridins durch das Stickstoff-Atom beschränkt und kann durch eine dieses mit dem γ-Kohlenstoff verbindende Symmetrielinie angedeutet werden:



Nur die Ecken αα, bezw. ββ, sind symmetrisch gelagert; es war daher vorauszusehen, dass γ-Substituenten eine andere Reaktionsfähigkeit zeigen würden, als die übrigen paarweise symmetrischen Stellen.

Die Reaktionsfähigkeit derselben bei α und β ist, wie bekannt, grundsätzlich verschieden[1]). Dass gleichfalls ein Unterschied zwischen denen bei α und γ bestehen würde, war anzunehmen, da letztere nicht in gleichem Masse in der Einwirkungssphäre des Stickstoff-Atoms liegt wie die bei αα.

[1]) Vergl. Ladenburg u. Schwarz Ber. **24**, 1676.

Auf Grund der partiellen Symmetrie des Pyridinkerns nimmt nun Eibner[1]) an, dass die γ-Ecke von den αα, wenigstens gradweise, von ββ, aber grundsätzlich verschieden sein muss, während umfassende Untersuchungen von Ladenburg[2]) sowie ältere Forschungen von Königs[3]) auf eine fast absolute Gleichheit der α- und γ-Stellen im Pyridin- bezw. Chinolin-Ringe hinweisen.

Um zu ermitteln, ob das γ-Methyl des Chinolins gegen Benzaldehyd und Phtalsäureanhydrid sich ebenso wie das α-Methyl verhalten würde, stellte Eibner[4]) folgende Versuche an:

Je 5 gr. Chinaldin und Lepidin wurden mit je 5 gr. Benzaldehyd auf dem Sandbade drei Stunden zum Sieden erhitzt. Die erste Probe zeigte bereits nach 10 Minuten heftige Reaktion unter Wasserbildung; bei der zweiten war am Ende des Versuchs dagegen nur ein geringer Beschlag im Kühlrohr bemerkbar. Eibner erhielt 7,95 gr. Benzylidenchinaldin, das ist 91,3 p. Ct. der Theorie, und andererseits nur 1 gr. salzsaures Benzylidenlepidin.

Obigem Versuche sehr entsprechend verlief die Reaktion des Lepidins mit Phtalsäureanhydrid. Durch dreistündiges Erhitzen auf 240° ohne Kondensationsmittel erhielt Eibner eine pechschwarze Masse, die durchaus keine Phtalonreaktion zeigte.

Ganz analog verhielt sich das p-Tolulepidin von K. Daniel[5]) bei der gleichen Kondensation.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3605.

[2]) Ann. d. Chem. **301**, 124.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1424; **23**, 2687.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3608.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1322.

Vollkommen unreaktionsfähig erwies sich das γ-Methyl bei Versuchen, die Eibner beim α, -γ-Dimethylchinolin mit Benzaldehyd und Phtalsäureanhydrid bei Anwendung von Chlorzink bezw. Aluminiumchlorid ausgeführt hatte.

Diese Versuche zeigen nun, dass das γ-Methyl im Chinolinkerne gegen aromatische Aldehyde graduell und gegen Phtalsäureanhydrid prinzipiell verschieden vom α-Methyl reagiert.

Hiermit ist auch bewiesen, dass die Phtalonreaktion unter den üblichen Bedingungen ein Attribut des α-Methyls des Chinolinkernes, nicht aber, wie Eibner annimmt des Pyridinkernes ist.

Von den Phtalonen sind bisher genauer untersucht: das Chinophtalon sowie das α-Pyrophtalon.

G. Scholtz[1]) erwähnt zuerst, dass Chinophtalone mit Alkalien Salze bilden, die jedoch bereits durch Wasser zerlegt werden; die Chinophtalone besitzen demnach schwach sauren Charakter. Später machte Bamberger[2]) darauf aufmerksam, dass es eine allgemeine Eigenschaft dieser Körperklasse sei, mit Alkalien unter Bildung rotgefärbten Verbindungen zu reagieren. Eibner und Lange[3]) fanden Chinophtalon, mit Natriumalkoholat versetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort in eine feurigrote, einheitliche Masse verwandelt wurde. Nach Analyse und ihrer Reaktion ist das beschriebene Alkaliderivat des Chinophtalons jedoch kein carbonsaures Salz, das durch Oeffnung des Lactonringes entstanden gedacht und nach der Erlenmeyer'schen Regel[4]) die Formel:

---

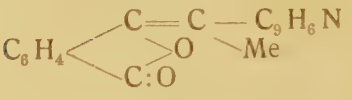
[1]) G. Schultz, Chem. d. Steinkohl. th., II. Aufl.

[2]) Ann. d Chemie **273**, 315.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3006.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 309.

haben sollte, sondern eine Alkaliverbindung folgender Art:



Eine gleiche Alkaliverbindung von α-Pyrophtalon stellte v. Huber[1]) dar:

$$C_{14}H_{10}O_3NNa.$$

Eibner und Lange[2]) stellten ferner fest, dass die Alkaliverbindung des Chinophtalons durch warmes Wasser fast quantitativ in den freien Farbstoff und Alkalihydrat dissociiert wird, während sich das α-Pyrophtalon-Natrium fast vollständig im warmen Wasser mit der Farbe des Bichromates auflöst, und eine Abscheidung von Pyrophtalon erst auf Zusatz von Mineralsäure erfolgt.

Nach der von Eibner angegebenen Methode stellte ich das Natriumsalz des γ-Pyrophtalons dar, behandelte es mit warmem Wasser, wobei es sich wie die Alkaliverbindung des α-Pyrophtalons glatt auflöste und auf Zusatz von Salzsäure in Pyrophtalon und Natriumhydrat spaltete.

Die beiden Pyrophtalone sind demnach saurer als Chinophtalon.

Eine weitere Bestätigung dieses Satzes fand ich bei der Darstellung von Metallsalzen mit γ-Pyrophtalon.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1653.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 3006.

Während es ohne Schwierigkeiten gelang vom Chinophtalon Metallsalze darzustellen, so glückte es nicht, diese vom α-Pyrophtalon zu erhalten Nach einigen vergeblichen Versuchen war es mir aber möglich, die gewünschten Salze vom γ-Pyrophtalon zu bilden. Ein Tropfen Wasser genügte jedoch, um die Salze sofort wieder zu dissociieren.

In Folgendem sei es mir nun gestattet, einen Vergleich der Reaktionsfähigkeit von α- und γ-Picolin bei einigen Kondensationen mit Säureanhydriden und Aldehyden auszuführen.

Nach der Eibner'schen Methode stellte v. Huber[1]) aus α-Picolin und Phtalsäureanhydrid das α-Pyrophtalon mit nahezu quantitativer Ausbeute dar. Auf dieselbe Weise kondensierte ich Phtalsäureanhydrid mit γ-Picolin. Die Ausbeute an γ-Pyrophtalon war wohl als gut zu bezeichnen, wenn sie auch nicht quantitativ war. Mit Phtalimid erhielt v. Huber im zugeschmolzenen Rohre das β-Pyrophtalin. Obgleich die Ausbeute nur gering war, so genügte sie doch, um eine Analyse der Base und einiger Salze auszuführen. Zu gleichem Versuche verwandte ich ca. 10 gr. γ-Picolin, es gelang mir aber nicht trotzdem ich die Bedingungen, Temperatur und Zeitdauer, änderte, die entsprechende Pyrophtalinverbindung darzustellen. Ein salzsaures Salz erhielt ich wohl, allein in so geringer Menge, dass auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Ein weiterer Versuch der Kondensation von γ-Picolin mit Phtalylchlorid führte zu keinem befriedigenden Resultate, während v. Huber auf diese Weise mit α-Pico-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1653.

lin das Iso-Pyrophtalon resp. Pyrophtalon (siehe Eibner[1]) darstellen konnte.

Infolge der wenig erfreulichen Ergebnisse sah ich mich gezwungen, dieses Gebiet zu verlassen, und wandte mich zu Kondensationen mit Aldehyden.

Bei Anwendung von 16 gr. Picolin und der entsprechenden Menge Paratoluylaldehyd erhielt ich nur 7 gr. p-Methyl-γ-Stilbazol, während die theoretische Ausbeute ca. 33 gr. betragen würde.

ω-Trichlor-oxy-α-methyl-pyridin wurde erhalten durch 8—10stündiges Erhitzen von molekularen Mengen α-Picolin und Chloral auf dem Wasserbade. Bei gleicher Zeitdauer konnte bei Einwirkung der γ-Verbindung auf Trichloraldehyd nur Spuren des ω-Trichlor-oxy-γ-methylpyridins nachgewiesen werden, während nach 15stündigem Erhitzen der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, dem Reaktionsprodukt, erstarrt war.

Nach all diesen Angaben glaube ich annehmen zu müssen, dass die Reaktionsfähigkeit von α- und γ-Picolin eine gradweise verschiedene ist und zwar, im Gegensatz zu dem γ-Methyl im Chinolinkerne, sowohl gegen aromatische Aldehyde als auch gegen Säureanhydride.

Arbeiten über γ-Picolin liegen bisher nur vor von Ladenburg[2]) (Pipecolin), Weidel-Hertzig[3]), Behrmann-Hofmann (Isonicotinsäure), Königs-Hoppe (γ-Picolylalkin) und F. B. Ahrens (γ-Picolin aus Steinkohlenteer; γγ-Dimethyldipyridyl; γ-Allylpyridin und γ-Coniin).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3023.

[2]) Ann. d. Chem. **247**, 69.

[3]) M. **1**, 4.

Der Grund für deren geringe Anzahl ist wohl darin zu suchen, dass es bis vor kurzem unmöglich war, γ-Picolin in grösseren Mengen darzustellen.

Immerhin sind eine Reihe von Methoden bekannt, die zur Gewinnung von γ-Picolin führen.

Behrmann und Hofmann[1]) stellten es dar beim Erhitzen von Dichlor-4-Pyridincarbonsäure mit stärkster Jodwasserstofftsäure und etwas Phosphor auf 170—180°.

Ladenburg und Lange[2]) beim einstündigen Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 290°,

F. B. Ahrens[3]) beim Glühen von Sparteïn mit Kalk,

Skraup[4]) neben zwei isomeren Methylpyridincarbonsäuren beim Erhitzen von einem Teil salzsaurem Chincholoiponsäure mit zehn Teilen Vitriolöl bei 265°.

Im Steinkohlenteeröl wurde es auch bereits von Schulze[5]) und Ladenburg[6]) vorgefunden.

Alle diese Methoden sind jedoch nicht geeignet, γ-Picolin in grösseren Mengen darzustellen.

Einen Fortschritt bedeutet daher die Ahrens'sche Methode, nach welcher es möglich ist, γ-Picolin in grösseren Quantitäten gewinnen.

Nach diesem Verfahren, welches im Folgenden angegeben werden soll, stellte ich das Ausgangsprodukt für meine Arbeit her.

1 kg. sogen. „β-Picolin" aus der Fabrik Erkner bei Berlin wurde im kupfernen Kolben mit 14kugeligem Le

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2696.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3439.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 828.

[4]) M. **17**, 368.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 413.

[6]) Ann. **247**, 10.

Bei-Aufsatz destilliert und folgende Fraktionen gesondert aufgefangen:

I. 130—140° im wesentlichen α-Picolin
Ausbeute: ca. 100 gr.

II. 140—147° enthaltend: αα,-Lutidin
αβ „
αγ „
β-Picolin
Ausbeute: ca. 860 gr.

III. über 147° im wesentlichen αγ-Lutidin
Ausbeute: ca. 40 gr.

Der bei 140—147° siedende Anteil wurde weiter verarbeitet, und zwar wurden zu je 100 gr. Base allmählich unter guter Kühlung 120 gr 30% alkoholische Salzsäure hinzugetan. Binnen kurzem erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der alsbald abgesaugt und mit wenig kaltem absolutem Alkohol gewaschen wurde. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit abermals zu einem Krystallbrei, der in gleicher Weise wie oben behandelt wurde.

Das Filtrat wurde nochmals eingeengt und stellte nun eine syrupartige Flüssigkeit dar, die im wesentlichen neben γ-Picolin noch β-Picolin, αβ- und αγ-Lutidin enthielt, während das in dem bei 140—147° siedenden Anteil vorhandene αα,-Lutidin als Chlorhydrat ausgeschieden war.

Je 100 gr. Base ergaben ca. 60 gr. αα,-Lutidinchlorhydrat = 45 gr. αα,-Lutidin.

Die Trennung des γ-Picolins von der β-Verbindung und den beiden Dimethylpyridinen beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Quecksilbersalze.

Je 100 gr. Base wurden mit 1650 gr. Wasser 9,6 ccm. 25% Salzsäure und 160 gr. Quecksilberchlorid versetzt. Nach einiger Zeit begann Krystallabscheidung, welche innerhalb einiger Stunden beendet war. Die Krystalle wurden abgesaugt, umkrystallisiert und getrocknet, das Filtrat mit 70 gr. Sublimat versehen. Wiederum bildete sich eine Krystallmenge, die gleichfalls abgesaugt und getrocknet wurde.

Das Filtrat dieses Salzes wurde nun noch zweimal mit je 55 gr. resp. 95 gr. Sublimat versetzt, und die entstandenen Salze auf die gleiche, oben beschriebene Weise behandelt.

Somit wurden 4 Salze erhalten, welche verschiedene Schmelzpunkte zeigten.

Auf 100 gr. Base fielen aus:

I.	ca. 155 gr.	Quecksilbersalz	S. 126—130°.
II.	„ 100 gr.	„	S. 114—116°.
III.	„ 55 gr.	„	S. 152—170°.
IV.	„ 115 gr.	„	S. 158—180°.

Der Schmelzpunkt des ersten Salzes lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 128—129°.

Durch Umkrystallisieren der Salze II und III konnten noch Salze von obigem Schmelzpunkt erhalten werden.

Das bei 128—129° schmelzende Salz wurde mit Natronlauge zerlegt, das freiwerdende γ-Picolin mit

Wasserdampf übergetrieben, mit festem Natriumhydrat abgeschieden und einige Stunden mit festem Kaliumhydrat auf dem Wasserbade erhitzt. Bei der Destillation des getrockneten Picolins wurde der bei 140—144° siedende Anteil, der allergrösste Teil, besonders aufgefangen. Dieser stellte reines γ-Picolin dar, was durch eine Probe der Oxydation der Base zu Isonicotinsäure bewiesen wurde.

Die Ausbeute an γ-Picolin bei Bearbeitung von 1 kg. „β-Picolin" schwankte je nach der Zusammensetzung des Rohproduktes. Günstigsten Falles wurden 190 gr. erhalten.

Experimenteller Teil.

Kondensation von γ-Picolin mit Phtalsäureanhydrid.

Eibner und Lange[1]) stellten das Chinophtalon dar durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Chinaldin und Phtalsäureanhydrid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem Sandbade. Nach dieser Methode hatte auch H. v. Huber[2]) gearbeitet und das α-Pyrophtalon erhalten.

Es wurden daher molekulare Mengen von γ-Picolin und Phtalsäureanhydrid mit wenig wasserfreiem Chlorzink in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Oelbade allmählich bis 200° erhitzt und fünf Stunden der Einwirkung dieser Temperatur ausgesetzt. Nach Erkalten stellte der Kolbeninhalt eine dunkelgelbe, feste Masse dar, deren Geruch noch stark an Picolin erinnerte. Letzteres wurde daher mit Wasserdämpfen übergetrieben und wieder gewonnen, während das im Kolben unverändert gebliebene Phtalsäureanhydrid durch das siedende Wasser gleichzeitig gelöst und durch Filtration beseitigt wurde. Die zurückbleibende, gelbe Masse, wurde noch einige

[1]) Liebig's Annalen 315,3336.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36,16,

Male mit Wasser ausgekocht, um die letzten Spuren von Anhydrid zu beseitigen, und lieferte, aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, glänzende, orangefarbene Nadeln, die sich von 250° an bräunen und deren Schmeltzpunkt über 300° liegt.

Die letzten Anteile von dem Reaktionsprodukt wurden durch Zugabe von Wasser bis zur Trübung aus der Alkohol - Eisessiglösung erhalten. Hierbei bildeten sich lange, dünne, seidenglänzende Nadeln von hellgelber Farbe, die aber aus Alkohol-Eisessig umkrystallisiert wiederum als oben beschriebene Nadeln ausfielen.

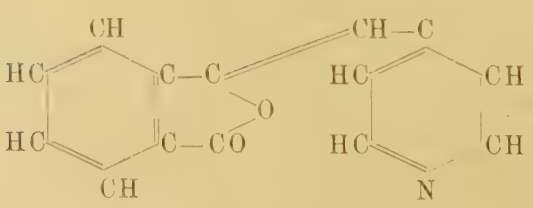
In Eisessig, Alkohol, Nitrobenzol lösen sich dieselben leicht auf, etwas schwerer in Benzol, Chloroform, Aceton; unlöslich sind sie in Aether sowie kaltem Wasser.

Das γ-Pyrophtalon ist analog dem α-Phtalon ein gelber Farbstoff.

Die Reaktion ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_8H_4O_3 + C_5H_4NCH_3 = C_{14}H_9O_2N + H_2O.$$

Der Base kommt also nachstehende Konstitutionsformel zu:



Beim Trocknen auf 105° verloren die Kryställchen ihren Glanz. Eine Krystallwasserbestimmung ergab in beiden Fällen ein Molekül Krystallwasser.

Analyse: Wasserbestimmung.

a) der spiessigen Krystalle,

b) der dünnen Nadeln.

a) 0,1121 gr. Substanz ergaben:
0,0089 gr. H_2O.

b) 0,1683 gr. Substanz ergaben:
0,0135 gr. H_2O

Die bei 105° getrocknete Base wurde analysiert.

0,1114 gr. Substanz ergaben:
0,3082 gr. CO_2
0,0432 gr. H_2O

0,1797 gr. Substanz lieferten 10,4 ccm. Stickstoff bei 28° und 770 mm. Druck.

Berechnet für: $C_{14}H_9NO_2$ (Mol.-Gew. = 223,13).	Gefunden:
C % = 75,25	75,45
H % = 4,07	4,31
N % = 6,29	6,44
H_2O % = 8,08	7,95 8,02

Salze des γ-Pyrophtalons.

Salzsaures Salz.

$(C_{14}H_9NO_2)HCl$

(Mol.-Gew. = 259,59).

Eine konzentrierte alkoholische Lösung von Pyrophtalon wurde mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure versetzt und erwärmt. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in roten, verfilzten Nädelchen aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit einigen Tropfen kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen, an der Luft getrocknet und sechs Tage über Kalk stehen gelassen.

Analyse: Chlorbestimmung.

0,1402 gr. Substanz ergaben:

0,0792 gr. AgCl.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 13,66	14,02

Der schwach basische Charakter des γ-Pyrophtalons trat bei der leichten Dissociation des salzsauren Salzes mit Wasser deutlich hervor.

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{14}H_9NO_2)_2HCl \cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 753,92).

Durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und Versetzen mit Merkurichlorid in alkoholischer Lösung in der Wärme wurde das Quecksilberdoppelsalz gebildet. Beim

Erkalten schied sich das Salz in orangeroten, verfilzten Nädelchen aus, die, mit absoluten Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet, sich bei 271° zersetzten.

Analyse: Quecksilberbestimmung.

0,1252 gr. Substanz lieferten:

0,2055 gr. CO_2

0,0489 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 44,57	44,76
H % = 2,55	3,47

Durch Wasser und wenige Tropfen Natriumacetatlösung wurde das Quecksilbersalz dissociiert in Pyrophtalon, Salzsäure und Quecksilberchlorid.

Die Quecksilberbestimmung ergab:

0,1404 gr. Substanz lieferten:

0,0432 gr. HgS

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Hg % = 26,57	26,57

Platindoppelsalz.

$(C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 855,78).

In alkoholischer Salzsäure wurde eine kleine Menge Pyrophtalon gelöst, mit Platinchlorid versetzt und am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Beim Erkalten fiel das Platinsalz in leichten, verfilzten, gelben Nädelchen aus, die sich bei 260° dunkel färben.

Analyse: Platinbestimmung:

0,0694 gr. Substanz lieferten:

0,0160 gr. Pt.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
$Pt\,\%_0 = 22{,}65$	23,05

Natriumsalz.

$C_{14}H_{10}NO_3Na$

(Mol.-Gew. = 263,19).

Die schwachsauren Eigenschaften des γ-Pyrophtalons treten auch bei Behandlung desselben mit Natriumäthylat deutlich hervor.

Nach Angaben von Eibner[1]), welcher die Alkalisalze des Chinophtalons krystallisiert erhalten hatte, wurde auch das Natriumsalz des γ-Pyrophtalons dargestellt.

In einer Lösung von einem Mol.-Gewicht γ-Pyrophtalon in absolutem Aethylalkohol wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine frisch bereitete Lösung von etwas mehr als einem Atomgewicht Natrium in demselben Mittel zugefügt. Bei geeigneter Konzentration schied sich aus der rot gewordenen Lösung nach einigen Minuten ein zinnoberrotes Krystallpulver ab, das durch Waschen mit absolutem Alkohol, bis das mit Wasser versetzte Filtrat auf Lakmus nicht mehr reagierte, und Trocknen auf Ton rein erhalten wurde.

---

[1]) Ber. d. deutsch. Ges. 37,3006 (1904).

Leider erwies sich die gewonnene Menge als zu gering, um eine Analyse ausführen zu können.

In Wasser löste sich das Salz leicht auf, erst auf Zugabe von Salzsäure fand eine Abscheidung des γ-Pyrophtalon in gelben Flocken statt.

Reduktion des γ-Pyrophtalons.

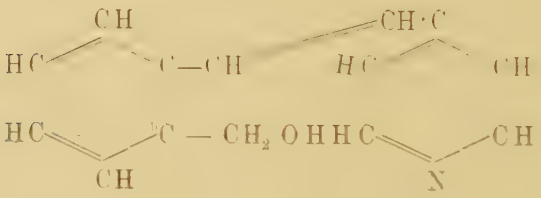
10 gr. Pyrophtalon wurden in einem Ueberschuss von Eisessig gelöst und mit fein pulverisierten Zinkstaub behandelt. Kurze Zeit nach Einführung desselben färbte sich die rotbraune Lösung heller und wurde zum Abschluss der Reduktion noch sechs Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abgabe sämtlichen Wasserstoffs wurde die hellgelbe Lösung rasch vom Zinkschwamm abfiltriert und mit Wasser versetzt, um das Ausfallen von essigsaurem Zink zu verhindern. Mit festem, kohlensaurem Kalium wurde die noch vorhandene Essigsäure neutralisiert; hierbei schied sich das Reduktionsprodukt in hellgelben Flocken ab. Dasselbe wurde abgesaugt und abgepresst. Da beim Stehenlassen an der Luft der Stylbazylalkohol sehr bald zu verharzen begann, musste er sogleich weiter verarbeitet werden. Beim Lösen desselben in Alkohol gelang es nicht das Reduktionsprodukt krystallisiert zu erhalten, bei Zugabe von Wasser bis zur Trübung schied es sich ölig ab, sodass auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Das Derivat ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol löslich, unlöslich in Wasser.

Die Reaktion ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_{14}H_9O_2N + 6H = C_{14}H_{13}ON + H_2O.$$

Der Base kommt also nachstehende Konstitutionsformel zu:



Salze des Stilbazylalkohols.

Salzsaures Salz.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)$

(Mol.-Gew. = 247,63).

Durch Versetzen der alkolischen Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure schieden sich Kryställchen von hellgelber Farbe ab, welche mit Aether-Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurden. Bei 210° begann das Salz sich zu zersetzen. Dasselbe ist in Alkohol leicht- in Wasser und Aether unlöslich. Die salzsaure Lösung des Salzes zeigte eine blaue Fluroreszenz.

Analyse: Chlorbestimmung:

0,1158 gr. Substanz lieferten:

0,0648 gr. AgCl

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Cl $^0/_0$ = 14,27	12,83

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_{14}H_{18}NO \cdot HBr$.

(Mol.-Gew. = 292,14).

Durch Kochen der Base mit wenig Alkohol und Bromwasserstoffsäure erhält man das bromwasserstoffsaure Salz.

Beim Erkalten fiel es in gelben Kryställchen aus; die Krystallabscheidung konnte durch Zugabe einiger Tropfen Benzin vermehrt werden. Bei 230° zersetzt sich das mit Alkohol-Aether gewaschene und an der Luft getrocknete Salz.

Analyse: Brombestimmung:

0,1038 gr. Substanz lieferten;

0,0662 gr. AgBr.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Br. $^0/_0$ = 27,37	27,14.

Jodwasserstoffsaures Salz.

In entsprechender Weise wie das bromwasserstoff-Salz wurde das jodwasserstoffsaure Salz durch Versetzen einer konzentrierten alkoholischen Lösung der Base mit frisch dargestellter Jodwasserstoffsäure erhalten. Dasselbe bildet kleine hellbraune Kryställchen.

Bei dem Versuch das Salz umzukrystallisieren wurde jedoch die Ausbeute so gering, dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Salpetersaures Salz.

Eine konzentrierte alkoholische Lösung der Base wurde in der Wärme mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt. Beim Erkalten fielen gelbe Kryställchen aus, die zwischen 160—165° schmolzen. In kaltem Wasser sind sie wenig, in heissem sowie in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

Die Stickstoffbestimmung lieferte kein befriedigendes Ergebnis, da das Salz nicht analysenrein war. Umkrystallisieren desselben musste aus Mangel an Substanz unterbleiben.

Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 551,18).

Durch Versetzen einer salzsauren, alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Goldchlorid fiel das Salz in hellgelben Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisiert,

gelbe Kryställchen ergaben. Eine Zugabe von Wasser bis zur Trübung beförderte und vermehrte das Ausfallen des Salzes. Beim Erhitzen auf 100° beginnt das Salz sich dunkel zu färben und schmilzt zwischen 165—167° unter vollständiger Zersetzung.

Analyse: Goldbestimmung:

0,0906 gr. Substanz lieferten:

0,0319 gr. Au.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au % = 35,77	35,21

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 831,86).

In gleicher Weise wie das Golddoppelsalz wurde auch das Platindoppelsalz durch Versetzen einer salzsauren, alkoholischen Lösung der Base mit einigen Tropfen Platinchlorid erhalten. Es stellte gelbe Kryställchen dar. Aus verdünnter salzsaurer alkoholischer Lösung und Zusatz von Platinchlorid krystallisieren nach längerer Zeit rote Sternchen aus.

Schmelzpunkt bei 185° unter Gasblasenentwicklung.

Analyse: Platinbestimmung:

0,1296 gr. Substanz lieferten:

0,0307 gr. Pt.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % = 23,42	23,68

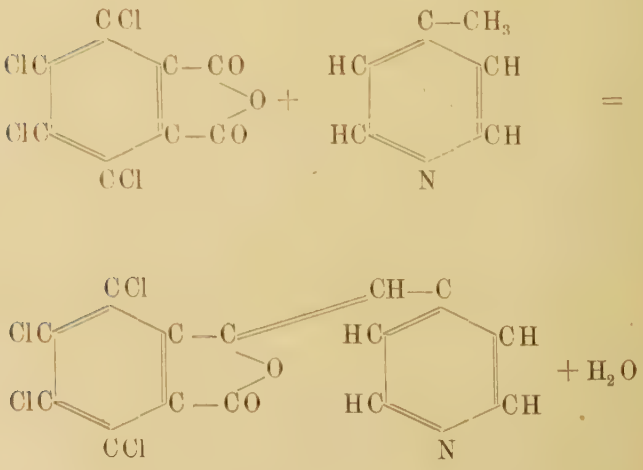
Kondensation von γ Picolin mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid.

Molekulare Mengen von Picolin und Tetrachlorphtalsäureanhydrid wurden zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt zunächst gelb, später dunkelgrün färbte. Die dunkle Masse wurde mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, wobei unverändertes γ-Picolin und Tetrachlorphtalsäureanhydrid in Lösung gingen, gleichzeitig aber auch ein gelber, in Nadeln krystallisierender Körper, der bei 179° zu schmelzen begann und dessen Analyse 38,80 % C und 1,91 % H ergab.

Das Reaktionsprodukt, die dunkelgrüne Masse, konnte aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden; es wurde daher mehrmals mit Alkohol ausgekocht und stellte ein dunkelgrünes Pulver dar.

S. über 260°.

Der Vorgang der Reaktion ist folgender:



Die Analyse des Tetrachlor-γ-pyrophtalons ergab:

0,1532 gr. Substanz lieferten:

0,2617 gr. CO_2

0,0296 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_5O_2NCl_4$	
(Mol.-Gew: = 360,89).	
C % = 46,54	46,59
H % = 1,40	2,16

Kondensation von γ-Picolin mit Paratoluylaldehyd.

Molekulare Mengen von γ-Pycolin und Paratoluylaldehyd und etwas Chlorzink wurden im Bombenrohr 10 Stunden auf 200° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck; der Inhalt bildete eine dunkle, ölige Flüssigkeit mitunter auch eine gelbe, feste Masse (Zn-Salz); an den Wänden der Röhre hafteten einzelne Wassertröpfchen, ein Zeichen, dass die Reaktion unter Wasseraustritt vor sich gegangen war.

Der Röhreninhalt wurde vom unverändert gebliebenen Aldehyd aus salzsaurer Lösung, vom unverändert gebliebenen Picolin aus alkalischer Lösung durch Einleiten von Wasserdampf befreit.

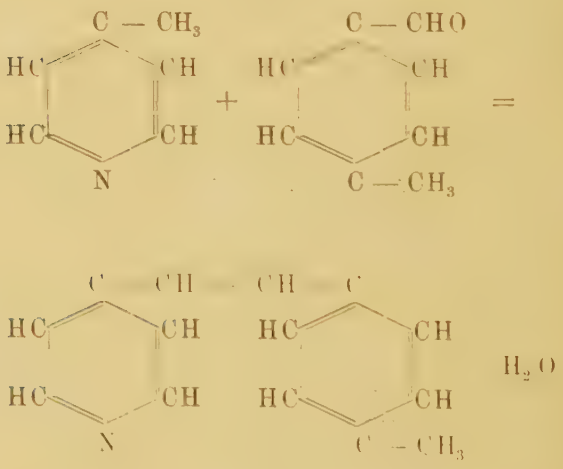
Die Base selber wurde anfangs aus der alkalischen Lösung mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben,

später aber stellte ich das salzsaure Salz dar, befreite dieses durch Ausschütteln mit Aether von anhaftenden Schmieren und schied die Base mit Kali ab. Durch Lösen derselben in Alkohol und Zugabe von Wasser bis zur Trübung krystallisierte sie in weissen Kryställchen aus, die bei 80° sintern und zwischen 101 –102° schmelzen.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser.

Die Base stellt das p-Methyl-γ-Stilbazol dar.

Den Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:



Analyse für:

0,1254 gr. Substanz
0,3967 gr. CO_2
0,0756 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{13}N$	
(Mol.-Gew: = 195,17)	
C % = 86,09	86,27
H % = 6,71	6,76

Salze des p-Methyl-γ-Stilbazols.

Salzsaures Salz.

$C_{14}H_{13}N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 231,63).

Durch Auflösen der Base in verdünnter heisser Salzsäure wurde das salzsaure Salz erhalten. Beim Erkalten krystallisierte es in hellgelben Kryställchen aus, die bei 120° schmelzen.

Analyse: Chlorbestimmung.

0,0699 gr. Substanz lieferten:

0,0429 gr. AgCl

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Cl % = 15,35	15,17

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_{14}H_{13}N \cdot HBr$

(Mol.-Gew. = 276,14).

Gelbe Nädelchen, die bei 176—177° schmelzen.

Analyse: Brombestimmung:

0,0707 gr. Substanz ergaben:

0,0477 gr. AgBr

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Br $^0/_0$ = 28,97	28,71

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 502,83).

Hellgelbe Nädelchen, die bei 195° zu sintern und bei 208° zu schmelzen beginnen.

Analyse: Quecksilberbestimmung:

0,1190 gr. Substanz lieferten:

0,0542 gr. HgS

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Hg $^0/_0$ = 39,84	39,26

Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 535,28).

Glänzende rotbraune Nädelchen.

Schmelzpunkt bei 191° unter Gasblasenentwicklung.

Analyse: Goldbestimmung:

0,0827 gr. Substanz lieferten:
0,0302 gr. Au

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
A $^0/_0$ = 36,85	36,51

Platindoppelsalz.
$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$
(Mol.-Gew. = 799,86 + 18,02).

Hellgelbe Kryställchen, die sich bei 193° unter Gasblasenentwicklung zersetzen.

Analyse: Wasserbestimmueg:

0,1401 gr. Substanz lieferten:
0,0059 gr. H_2O

Analyse: Platinbestimmung:

0,1342 gr. bei 105° getrocknete Substanz lieferten 0,1018 gr. Pt.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt $^0/_0$ = 24,36	24,14
H_2O $^0/_0$ = 4,31	4,21

Reduktion des p-Methyl-γ-Stilbazols mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure.

3 gr. des p-Methyl-γ-Stilbazols wurden mit der sechsfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden

auf 160° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion bildete der Röhreninhalt eine braune Flüssigkeit. Beim Erwärmen derselben mit konzentrierter Kalilauge schied sich an der Oberfläche ein braunes Oel ab, dass mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und das Oel nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Es siedet bei 80 mm. Druck um 220° und ist eine farblose neutrale Flüssigkeit.

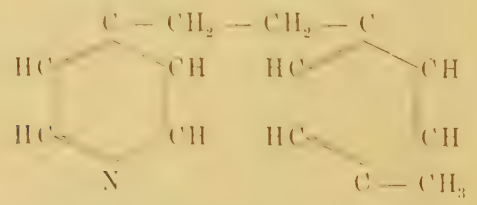
Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Analyse:

0,1229 gr. Substanz ergaben:
0,3843 gr. CO_2
0,0873 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{15}N$	
C % = 85,21	85,27
H % = 7,66	7,96

Dem Dihydro-p-Methyl-γ-Stilbazol kommt folgende Konstitutionsformel zu:



Salze des Dihydro-p-Methyl-γ-Stilbazols.

Salzsaures Salz.

$C_{14}H_{15}N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 233,65).

Eine konzentrierte alkoholische Lösung der Base wurde mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim Zugeben von Aether bis zur Trübung krystallisierte das salzsaure Salz in schönen, weissen, federförmigen Büscheln aus, die bei 135° zu sintern und bei 140° zu schmelzen begannen.

Analyse: Chlorbestimmung.

0,1257 gr. Substanz ergaben;

0,0795 gr. AgCl

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Cl % = 15,17	15,51.

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_{14}H_{15}N \cdot HBr$

(Mol.-Gew. = 278,16).

Weisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 149—150°.

Analyse: Brombestimmung,

0,1742 gr. Substanz ergaben:

0,1165 gr. AgBr

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Br % = 28,06	28,45

Jodwasserstoffsaures Salz.

Hellgelbe Büschel, die bei 132° sintern und bei 138° schmelzen.

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 504,85).

Schöne weisse Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 102° verändern und bei 110° unscharf schmelzen.

Analyse: Quecksilberbestimmung.

0,2665 gr. Substanz ergaben:

0,1235 gr. HgS

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Hg % = 39,66	39,98

Golddoppelsalz.

$(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 537,20).

Glänzende, hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 155°.

Analyse: Goldbestimmung.

0,1087 gr. Substanz ergaben:

0,0395 gr. Au

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au % = 36,70	36,37

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 803,88).

Glänzende, orangefarbene Blättchen, die bei 194° unter Gasblasenentwicklung schmelzen.

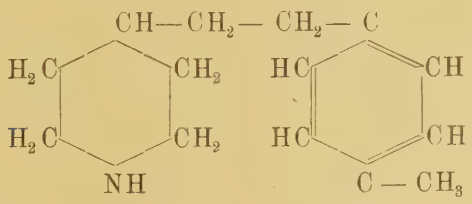
Analyse: Platinbestimmung:

0,1645 gr. Substanz ergaben:
0,0395 gr. Pt

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % = 24,29	24,01

Reduktion des p-Methyl-γ-Stilbazols mit Natrium und Alkohol.

Durch Aufnahme von acht Atomen Wasserstoff musste das p-Methyl-γ-Stilbazol in das entsprechende Stilbazolin übergeführt werden können.



Die Base wurde nach der bewährten Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol reduziert. Zur Zerstörung des Natriumalkoholates wurde der Reduktionsinhalt des Kolbens mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt und der überschüssige Alkohol abdestilliert. Alsbald schied sich ein braunes Oel ab, das mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben wurde. Die gewonnene

Flüssigkeitsmengen wurden salzsauer gemacht und eingeengt, die Base mit Kali abgeschieden, ausgeäthert, getrocknet und nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum bei 50 mm. Druck destilliert. Die übergegangene farblose Flüssigkeit siedete um 215°. Die Base besitzt einen hässlichen Geruch und ist stark alkalisch.

Analyse:

0,1017 gr. Substanz ergaben:
0,3082 gr. CO_2
0,0914 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{14}H_{21}N$	Gefunden:
C % = 82,68	82,65
H % = 10,41	10,07

Salze des p-Methyl-γ-Stilbazolins.

Salzsaures Salz.

Ein kleiner Teil der Base wurde mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange auf dem Wasserbade eingedunstet bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war. Es blieb ein gelbes Oel zurück, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Quecksilberdoppelsalz und Golddoppelsalz sind gleichfalls ölige Flüssigkeiten, von denen das erstere nach einiger Zeit erstarrt.

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{21}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 576,31).

Gelbe Kryställchen, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Platinbestimmung:

0,0776 gr. Substanz ergaben:

0,0182 gr. Pt

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % = 23,88	23,49

Kohlensaures Salz.

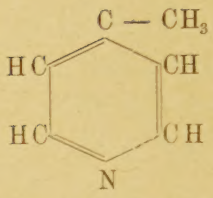
Bei längerem Stehen an der Luft verbindet sich das Stilbazolin mit der Kohlensäure derselben und geht in einen festen Körper über. Er bildet farblose Nadeln die bei 90—91° schmelzen und sich in Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung lösen.

(Nachweis durch Trübung von Barytlauge).

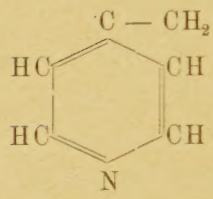
Über die Einwirkung von Chloral auf γ-Picolin.

Molekulare Mengen von Base und Chloral wurden im Kölbchen 15 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Der Kolbeninhalt bildete eine dunkelbraune, feste Masse, welche nach dem Abpressen auf einem Tonteller mit Alkohol aufgenommen und einige Stunden mit Tierkohle gekocht wurde. Durch Zugabe von Wasser zur alkoholischen Lösung bis zur Trübung krystallisierte das Reaktionsprodukt in glänzenden, weissen Täfelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 160° liegt.

Die entstandene Verbindung ist als das ω-Trichloroxy-γ-propylpyridin anzusehen:



+ OHC — CCl_3 =



Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab für die Formel:

$C_8 H_8 N O Cl_3$

0,1115 gr. Substanz ergaben:
0,1648 gr. CO_2
0,0348 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 39,91	40,31
H % = 3,32	3,15

Platindoppelsalz.

$(C_8 H_8 N O Cl_3 \cdot H Cl)_2 Pt Cl_4$.

Schöne, glänzende, gelbe Blättchen, die bei 198° unter Gasblasenentwicklung schmelzen.

Die Platinbestimmung ergab:

0,1451 gr. Subtsanz lieferten:
0,0321 gr. Pt

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % = 22,33	22,12

Lebenslauf.

Ich, Hermann, Alexander, Erich Düring, evangelischer Konfession, wurde am 2. Januar 1879 zu Breslau als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Hermann Düring und seiner Ehefrau Alexandrine geb. Kuschnia geboren.

Zunächst besuchte ich die hiesige Realschule I, welche ich Michaelis 1896 mit dem Einj.-Freiw.-Zeugnis verliess, sodann kurze Zeit die hiesige Oberrealschule. In der Dr. Gudenatz'schen Militär-Vorbereitungsanstalt erwarb ich mir Kenntnisse in Latein und trat alsdann Michaelis 1898 in das Realgymnasium zu Guben ein, woselbst ich Ostern 1900 die Reifeprüfung ablegte.

An hiesiger Universität widmete ich mich von nun an dem Studium der Chemie. In der Zeit vom 1. Oktober 1901 bis Oktober 1902 genügte ich meiner Militärpflicht als Einjähr.-Freiwilliger beim 2. Schles. Feld-Artillerie Regiment Nr. 42 zu Schweidnitz und in den beiden darauf folgenden Jahren leistete ich daselbst meine beiden achtwöchentlichen Übungen mit Erfolg ab. Am 20. Oktober 1903 bestand ich das Verbandsexamen, am 15. Februar 1905 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herrn Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Frech, Herz, Hintze, Kükenthal, Ladenburg, Meyer, Scholtz.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.

Thesen.

1. Der durch Reduktion des Gomberg'schen Triphenylmethyls entstehende Kohlenwasserstoff ist kein Hexaphenyläthan.
2. Die Annahme einer physiologischen Reaktion bei alkoholischer Gährung ist nicht mehr haltbar.
3. Als Erklärung für die Tatsache, dass in Oberschlesien in der Nähe von Klüften eine Anreicherung des Erzgehaltes stattfindet, ist die Einwirkung der Entgasungsprodukte der Steinkohle mit anzuführen.